

531645
Rec'd PCT/PTO 15 APR 2009

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

10/531645

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004年7月1日 (01.07.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/055246 A1

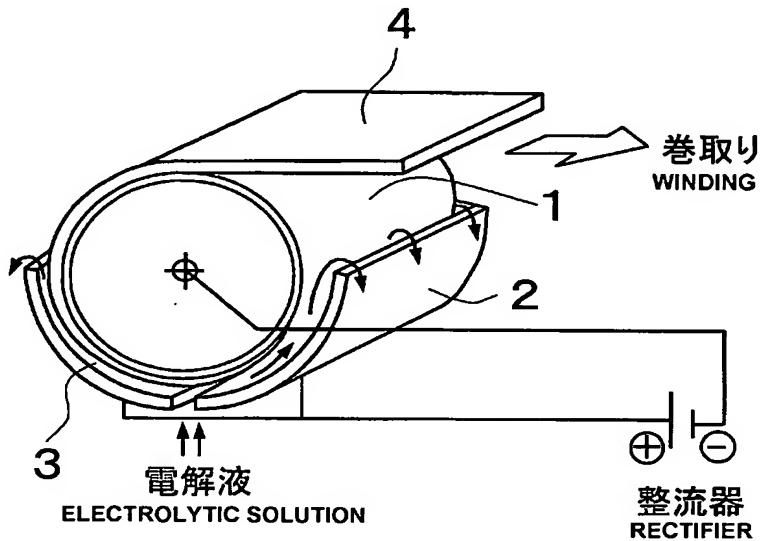
(51) 国際特許分類7: C25D 1/04, 3/38
(52) 発明者: および
(53) 発明者/出願人(米国についてのみ): 熊谷 正志 (KU-MAGAI,Masashi) [JP/JP]; 〒319-1535 茨城県 北茨城市 華川町白場187番地4 株式会社日鉱マテリアルズ 磐原工場内 Ibaraki (JP). 花房 幹夫 (HANAFUSA,Mikio) [JP/JP]; 〒317-0056 茨城県 日立市白銀町3丁目3番地 1号 株式会社日鉱マテリアルズ GNF工場内 Ibaraki (JP).
(54) 代理人: 加々美 紀雄, 外 (KAGAMI,Norio et al.); 〒107-0052 東京都 港区赤坂4丁目13番5号 赤坂オフィスハイツ Tokyo (JP).
(55) 指定国(国内): CN, JP, KR, PH, US.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/013044
(22) 国際出願日: 2003年10月10日 (10.10.2003)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願 2002-366353
2002年12月18日 (18.12.2002) JP
(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社
日鉱マテリアルズ (NIKKO MATERIALS CO., LTD.)

[続葉有]

(54) Title: COPPER ELECTROLYTIC SOLUTION AND ELECTROLYTIC COPPER FOIL PRODUCED THEREWITH

(54) 発明の名称: 銅電解液およびそれにより製造された電解銅箔



(57) Abstract: A copper electrolytic solution for obtaining a low profile electrolytic copper foil having reduced surface roughness on the rough surface side (side opposite to glossy surface) in the production of an electrolytic copper foil by the use of a cathode drum. In particular, a copper electrolytic solution for obtaining an electrolytic copper foil that excels in high-frequency transmission loss characteristics, enabling realization of fine pattern and excels in elongation and tensile strength at ordinary and high temperatures. The copper electrolytic solution comprises, as additives, (A) at least one quaternary amine salt selected from among quaternary amine salts (a) being products of reaction between epichlorohydrin and an amine compound mixture consisting of a secondary amine compound and a tertiary amine compound and polyepichlorohydrin quaternary amine salts (b) and (B) an organic sulfur compound.

(57) 要約: 本発明は、陰極ドラムを用いた電解銅箔製造における粗面側(光沢面の反対側)の表面粗さの小さいロープロファイル電解銅箔を得るための銅電解液を提供すること、特に高周波における電送損失特性に優れ、ファインパターン化が可能

[続葉有]

WO 2004/055246 A1



(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許 (DE, ES, GB, LU).

— 换正書

添付公開書類:

— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

であり、さらに常温及び高温における伸びと抗張力に優れた電解銅箔を得るための銅電解液を提供することを目的とする。 本発明の銅電解液は、(A) (a) エピクロルヒドリンと、二級アミン化合物及び三級アミン化合物からなるアミン化合物混合物との反応物である四級アミン塩、及び (b) ポリエピクロルヒドリン四級アミン塩、の中から選択された少なくとも 1 つの四級アミン塩と、(B) 有機硫黄化合物とを添加剤として含む銅電解液である。

明 細 書

銅電解液およびそれにより製造された電解銅箔

5 技術分野

本発明は、電解銅箔の製造方法、特にファインパターン化が可能であり、常温及び高温における伸びと抗張力に優れた電解銅箔の製造に用いる銅電解液に関する。

10 背景技術

一般に、電解銅箔を製造するには、表面を研磨した回転する金属製陰極ドラム、該陰極ドラムのほぼ下半分の位置に配置した該陰極ドラムの周囲を囲む不溶性金属アノード（陽極）を使用し、前記陰極ドラムとアノードとの間に銅電解液を流動させるとともに、これらの間に電位差を与えて陰極ドラム上に銅を電着させ、所定厚みになったところで該陰極ドラムから電着した銅を引き剥がして連続的に銅箔を製造する。

このようにして得た銅箔は一般に生箔と言われているが、その後いくつかの表面処理を施してプリント配線板等に使用されている。

従来の銅箔製造装置の概要を図1に示す。この電解銅箔装置は、電解液を収容する電解槽の中に、陰極ドラム1が設置されている。この陰極ドラム1は電解液中に部分的（ほぼ下半分）に浸漬された状態で回転するようになっている。

この陰極ドラム1の外周下半分を取り囲むように、不溶性アノード（陽極）2が設けられている。この陰極ドラム1とアノード2の間は一定の間隙3があり、この間を電解液が流動するようになっている。図1の装置には2枚のアノード板が配置されている。

この図1の装置では、下方から電解液が供給され、この電解液は陰極ドラム1とアノード2の間隙3を通り、アノード2の上縁から溢流し、さらにこの電解液は循環するように構成されている。陰極ドラム1とアノード2の間には整流器を介して、両者の間に所定の電圧が維持できるようになっている。

陰極ドラム1が回転するにつれ、電解液から電着した銅は厚みを増大し、ある厚み以上になったところで、この生箔4を剥離し、連続的に巻き取っていく。このようにして製造された生箔は、陰極ドラム1とアノード2の間の距離、供給される電解液の流速あるいは供給する電気量により厚みを調整する。

5 このような電解銅箔製造装置によって製造される銅箔は陰極ドラムと接触する面は鏡面となるが、反対側の面は凸凹のある粗面となる。通常の電解では、この粗面の凸凹が激しく、エッティング時にアンダーカットが発生し易く、ファインパターン化が困難であるという問題を有している。

一方、最近ではプリント配線板の高密度化に伴い、回路幅の狭小化、多層化に伴いファインパターン化が可能である銅箔が要求されるようになってきた。このファインパターン化のためには、エッティング速度と均一溶解性を持つ銅箔、すなはちエッティング特性に優れた銅箔が必要である。

10 他方、プリント配線板用銅箔に求められる性能は、常温における伸びだけでなく、熱応力によるクラック防止のための高温伸び特性、さらにはプリント配線板の寸法安定性のために高い引張り強さが求められている。ところが、上記のような粗面の凸凹が激しい銅箔は、上記のようにファインパターン化には全く適合しないという問題を有している。このようなことから粗面のロープロファイル化が検討されている。

15 一般に、このロープロファイル化のためには、膠やチオ尿素を電解液に多量添加することによって達成できることが知られている。

しかし、このような添加剤は、常温及び高温における伸び率を急激に低下させ、プリント配線板用銅箔としての性能を大きく低下させてしまうという問題が有している。

20 また、銅めっき液に添加剤としてポリエピクロルヒドリンと第三級アミンとの付加塩を使用することにより、得られる銅の伸び特性を改善できるとして提案されているものがある（米国特許第6183622号明細書）。

しかし、本発明者らが確認したところ、この方法による伸び特性はかえって低下しており、また、ロープロファイル化に寄与するものでもない。

発明の開示

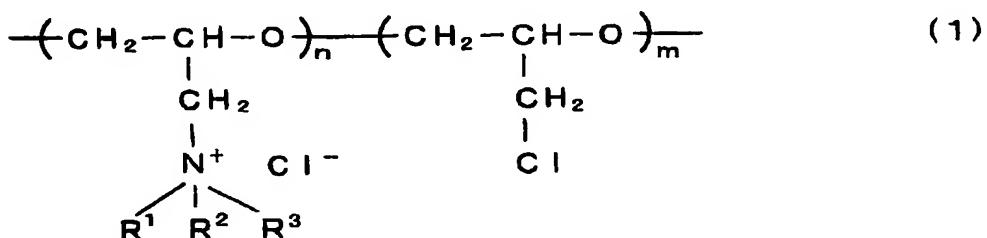
本発明は、陰極ドラムを用いた電解銅箔製造における粗面側（光沢面の反対側）の表面粗さの小さいロープロファイル電解銅箔を得るための銅電解液を提供すること、特に高周波における電送損失特性に優れ、ファインパターン化が可能で
5 あり、さらに常温及び高温における伸びと抗張力に優れた電解銅箔を得るための銅電解液を提供することを課題とする。

本発明者らは、ロープロファイル化が可能である最適な添加剤を電解液に添加することにより、ファインパターン化が可能であり、常温及び高温における伸び抗張力に優れた電解銅箔を得ることができるとの知見を得た。

10 本発明者らはこの知見に基づいて、陰極ドラムとアノードとの間に銅電解液を流して陰極ドラム上に銅を電着させ、電着した銅箔を該陰極ドラムから剥離して連続的に銅箔を製造する電解銅箔製造方法において、電解液に添加する添加剤について検討した結果、特定構造の四級アミン化合物と有機硫黄化合物を含有する銅電解液を用いて電解することにより、ファインパターンが可能であり、常温及
15 び高温における伸びと抗張力に優れた電解銅箔を得ることができることを見いだし本発明に至った。

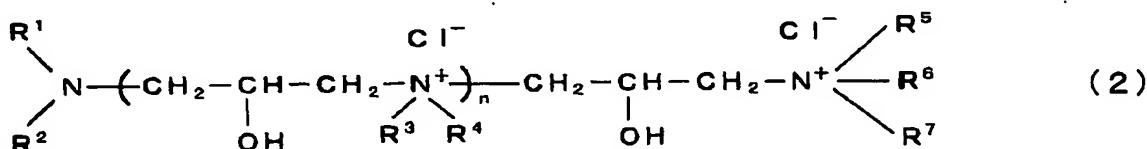
すなわち、本発明は以下の構成よりなる。

(1) (A) (a) エピクロルヒドリンと、二級アミン化合物及び三級アミン化合物からなるアミン化合物混合物との反応物である四級アミン塩、及び (b) ポリエピクロルヒドリン四級アミン塩、の中から選択された少なくとも 1 つの四級アミン塩と、(B) 有機硫黄化合物とを添加剤として含む銅電解液。
20 (2) 前記 (1) 記載のポリエピクロルヒドリン四級アミン塩が下記一般式 (1) で表される繰り返し単位からなることを特徴とする銅電解液。



(一般式(1)中、R¹、R²、R³は、それぞれメチル基、またはエチル基を示し、nは0よりも大きい数、mは0よりも大きい数であって、n+mは10～1000、かつn/(n+m)≥0.65である。)

5 (3) 前記(1)記載のエピクロルヒドリンと、二級アミン化合物及び三級アミン化合物からなるアミン化合物混合物との反応物である四級アミン塩が下記一般式(2)で表されることを特徴とする銅電解液。

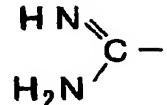
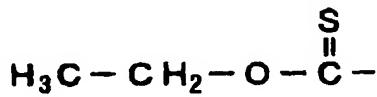
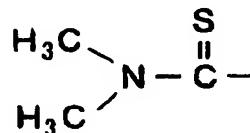
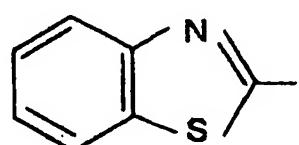


(一般式(2)中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷はそれぞれメチル基またはエチル基を示し、nは1～1000を示す。)

10 (4) 前記(1)記載の有機硫黄化合物が下記一般式(3)または(4)で表されることを特徴とする銅電解液。



15 (一般式(3)、(4)中、R¹、R²、及びR³は炭素数1～8のアルキレン基であり、R⁴は、水素、



からなる一群から選ばれるものであり、Xは水素、スルホン酸基、ホスホン酸基、スルホン酸またはホスホン酸のアルカリ金属塩基またはアンモニウム塩基からなる一群から選ばれるものであり、Yはスルホン酸基、ホスホン酸基、スルホン

酸またはホスホン酸のアルカリ金属塩基からなる一群から選ばれるものであり、
乙は水素、またはアルカリ金属であり、nは2または3である。)

(5) 前記(1)～(4)のいずれか一項に記載の銅電解液を用いて製造される
電解銅箔。

5 (6) 前記(5)記載の電解銅箔を用いてなる銅張積層板。

本発明においては、銅電解液中に、(A) (a) エピクロルヒドリンと、二級
アミン化合物及び三級アミン化合物からなるアミン化合物混合物との反応物である
四級アミン塩、及び(b) エピクロルヒドリンを開環重合した後、三級アミン
化合物と反応させることにより得られるポリエピクロルヒドリン四級アミン塩、
10 の中から選択された少なくとも1つの四級アミン塩と、(B) 有機硫黄化合物と
を含むことが重要である。どちらか一方のみの添加では、本発明の目的は達成で
きない。

本発明に使用する四級アミン添加剤は、以下のようにして製造することができる。

15 一般式(1)の四級アミン化合物は、エピクロルヒドリンを開環重合した後、
得られたポリエピクロルヒドリンと三級アミン化合物を反応させて得ることができる。
エピクロルヒドリンの開環重合は、公知の酸または塩基触媒により容易に
重合することができる。

そして、ポリエピクロルヒドリンと三級アミン化合物との反応は、ポリエピク
20 ロルヒドリンと1～10倍モル量の三級アミン水溶液を例えば100℃で加熱、
攪拌し、1～100時間程度反応させ、未反応の三級アミンを溜去することによ
り得られる。

上記一般式(1)において、m+nは、10～1000であるが、10～50
0がより好ましい。また、n/(n+m)≥0.65であるが、より好ましくは
25 n/(n+m)≥0.8である。

一般式(2)で表される四級アミン化合物は、室温にてエピクロルヒドリンに
二級アミン化合物と三級アミン化合物の混合物をゆっくりと30分～2時間かけて
滴下し、滴下後、40～80℃で加熱反応を1～5時間続けることで得られる

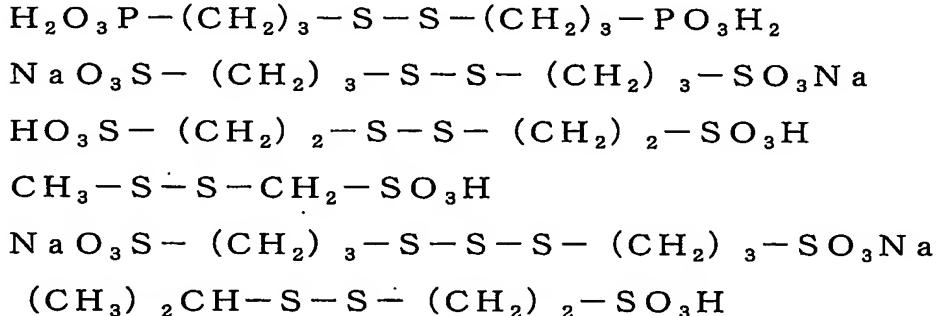
。一般式（2）においてnは1～1000を示すが、好ましくは、50～500である。

アミン混合物における二級アミン化合物と三級アミン化合物の比は、二級アミン化合物：三級アミン化合物=5：95～95：5（m o 1%）が好ましい。また、反応させるエピクロルヒドリンとアミン混合物の比は、エピクロルヒドリン：アミン混合物（三級アミン化合物+二級アミン化合物）=1：2～2：1（m o 1%）が好ましい。

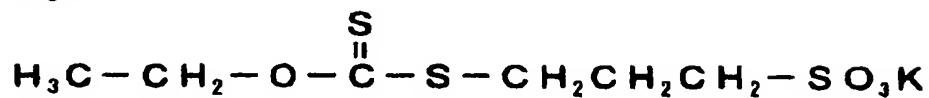
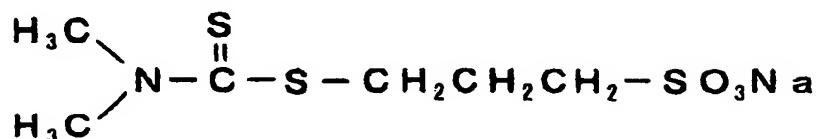
有機硫黄化合物は上記一般式（3）又は（4）の構造式を持つ化合物であることが望ましい。

上記一般式（3）及び（4）中、X及びYにおけるスルホン酸又はホスホン酸のアルカリ金属塩としては、ナトリウム塩及びカリウム塩が好ましく、Zにおけるアルカリ金属としても、ナトリウム及びカリウムが好ましい。

上記一般式（3）で表される有機硫黄化合物としては、例えば以下のものが挙げられ、好ましく用いられる。



また、上記一般式（4）で表される有機硫黄化合物としては、例えば以下のものが挙げられ、好ましく用いられる。



銅電解液中の四級アミン化合物と有機硫黄化合物の比は重量比で1:5~5:1が好ましく、さらに好ましくは1:2~2:1である。四級アミン化合物の銅電解液中の濃度は、0.1~500 ppm、好ましくは1~50 ppmである。

5 本発明の銅電解液は、上記特定の四級アミン化合物と有機硫黄化合物とを含む
ことが重要であるが、その他の成分については、従来使用されているものを使用
することができる。例えば、銅電解液中には、上記アミン化合物及び有機硫黄化
合物の他に、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリエー
テル化合物、ポリエチレンイミン、フェナジン染料、膠、セルロース等の公知の
10 添加剤を添加しても良い。

また、本発明の電解銅箔を積層して得られる銅張り積層板は、平滑性に優れ、かつ常温及び高温における伸びと抗張力に優れているので、ファインパターン化に適した銅張積層板となる。

15 図面の簡単な説明

図1は、銅箔製造装置の概略説明図である。

発明を実施するための最良の形態

以下に実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

実施例1～12及び比較例1～9

図1に示すような電解銅箔製造装置を使用して厚さ35μmの電解銅箔を製造
5 した。電解液組成は次の通りである。

Cu : 90 g/L

H₂SO₄ : 80 g/L

Cl : 60 ppm

液温 : 55～57°C

10 添加剤B1 : ビス(3-スルフォプロピル)ジスルファイド2ナトリウム
(RASCHIG社製、SPS)

添加剤B2 : 3-メルカプト-1-プロパンスルфон酸ナトリウム塩
(RASCHIG社製、MPS)

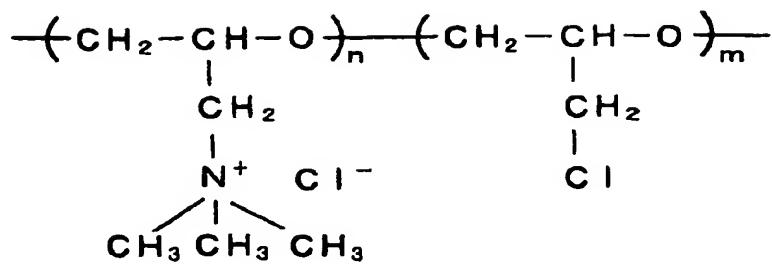
添加剤A : 特定構造を有する四級アミン化合物

15 a1～a5 : エピクロルヒドリンとトリメチルアミン及びジメチルアミン
混合物との反応物

表1 エピクロルヒドリンとトリメチルアミン及びジメチルアミン混合物との反応物

	エピクロルヒドリン (mol%)	トリメチルアミン (mol%)	ジメチルアミン (mol%)	反応温度 (°C)	反応時間 (時間)
a 1	100	80	20	60	3
a 2	100	60	40	60	3
a 3	100	80	20	80	3
a 4	100	60	40	80	3
a 5	100	95	5	100	3

20 b : 下記式で表されるポリエピクロルヒドリンのトリメチルアミン塩
(m : n = 1 : 6、分子量4000)



得られた電解銅箔の表面粗さを R_z (μm) 、常温伸び (%) 、常温抗張力 (kgf/mm^2) 、高温伸び (%) 、高温抗張力 (kgf/mm^2) を測定した。以下の結果を表 2-1 と表 2-2 に示す。

5 これらの測定は、以下の方法に準じて行った。

表面粗さ R_z : J I S B 0 6 0 1

常温伸び、常温抗張力、高温伸び、高温抗張力 : I P C - T M 6 5 0

表2-1

	添加剤 B 1 (ppm)	添加剤 B 2 (ppm)	添加剤 A (ppm)					R z (μ m)	常温伸び (%)	常温抗張力 (kgf/mm ²)	高温伸び (%)	高温抗張力 (kgf/mm ²)	
			b	a 1	a 2	a 3	a 4						
実施例 1	50	0	50	0	0	0	0	0.93	6.85	31.0	16.5	20.6	
実施例 2	50	0	50	0	0	0	0	1.17	10.34	34.7	18.5	20.1	
実施例 3	50	0	50	0	0	0	0	1.02	5.32	76.5	13.3	20.1	
実施例 4	50	0	50	0	0	0	0	1.45	3.00	48.7	17.6	20.3	
実施例 5	50	0	50	0	0	0	0	1.23	8.42	35.4	11.8	20.0	
実施例 6	50	0	50	0	0	0	0	50	1.78	8.59	33.6	8.8	20.3
実施例 7	0	50	50	0	0	0	0	0	1.10	6.55	33.0	15.3	21.0
実施例 8	0	50	0	50	0	0	0	0	1.23	9.55	33.1	17.9	21.0
実施例 9	0	50	0	0	50	0	0	0	1.11	5.35	45.6	15.6	21.4
実施例 10	0	50	0	0	0	50	0	0	1.51	3.10	45.0	17.6	23.0
実施例 11	0	50	0	0	0	0	50	0	1.25	8.59	36.1	12.0	21.5
実施例 12	0	50	0	0	0	0	0	50	1.55	6.80	33.2	8.9	21.5

表2-2

	添加剂 B 1 (ppm)	添加剂 B 2 (ppm)	添加剂A (ppm)					R z (μ m)	常温伸 ε (%)	常温抗张力 (kgf/mm ²)	高温伸 ε (%)	高温抗张力 (kgf/mm ²)	
			b	a 1	a 2	a 3	a 4						
比較例 1	0	0	0	0	0	0	0	5.8	8.90	37.9	12.6	20.7	
比較例 2	100	0	0	0	0	0	0	5.3	0.2	10.3	1.0	15.3	
比較例 3	0	100	0	0	0	0	0	6.1	0.2	11.2	1.2	14.9	
比較例 4	0	0	100	0	0	0	0	5.5	0.4	11.1	1.3	15.7	
比較例 5	0	0	0	100	0	0	0	5.7	0.2	10.3	1.1	15.4	
比較例 6	0	0	0	0	100	0	0	5.2	0.1	12.1	1.0	14.9	
比較例 7	0	0	0	0	0	100	0	0	6.2	0.1	11.4	1.2	15.2
比較例 8	0	0	0	0	0	0	100	0	5.8	0.2	12.3	1.3	14.3
比較例 9	0	0	0	0	0	0	0	100	6.3	0.1	10.7	1.2	12.9

上記表2に示す通り、本発明の添加剤（特定構造を有する四級アミン化合物及び有機硫黄化合物）を添加した実施例1～12については表面粗さR_zが0.93～1.78 μmの範囲にあり、常温伸び3.10～10.34（%）、常温抗張力31.0～76.5 (kgf/mm²)、高温伸び8.8～18.5（%）、5 高温抗張力20.0～23.0 (kgf/mm²) となった。このように著しいロープロファイル化が達成できているにも関わらず、常温伸び、常温抗張力、高温伸び、高温抗張力が添加剤のいずれも添加しない比較例1と同等又はそれ以上の優れた特性を示している。

比較例10、11

10 電解液に本発明の添加剤の組合せを使用せずに、有機硫黄化合物に代えて、チオ尿素を表3に記載のように使用した以外は実施例1と同様に電解銅箔を製造し、評価した。結果を表3に示す。

表3

	チオ尿素 (ppm)	b (ppm)	R _z (μm)	常温伸び (%)	常温 抗張力 (kgf/mm ²)	高温伸び (%)	高温 抗張力 (kgf/mm ²)
比較例10	50	50		製箔不能 (ドラムから剥離不能)			
比較例11	5	95	2.37	1.23	50.9	1.62	16.1

15 b : ポリエピクロルヒドリンのトリメチルアミン塩

表3に示すように、比較例10及び11の電解液は、ロープロファイル化に有効ではあるものの、その効果は本発明に比べて、劣るものである。

これらに対し、無添加の比較例1及び添加剤の一方のみを添加した比較例2～9ではロープロファイル化は達成できていない。また、一方のみを添加した場合には、常温伸び、常温抗張力、高温伸び、高温抗張力がかえって悪い結果となつた。以上から、本発明の特定の四級アミン化合物及び有機硫黄化合物の添加は電解銅箔の粗面のロープロファイル化に極めて有効であり、また常温における伸びだけでなく高温伸び特性を有効に維持でき、さらには高い引っ張り強さも同様に

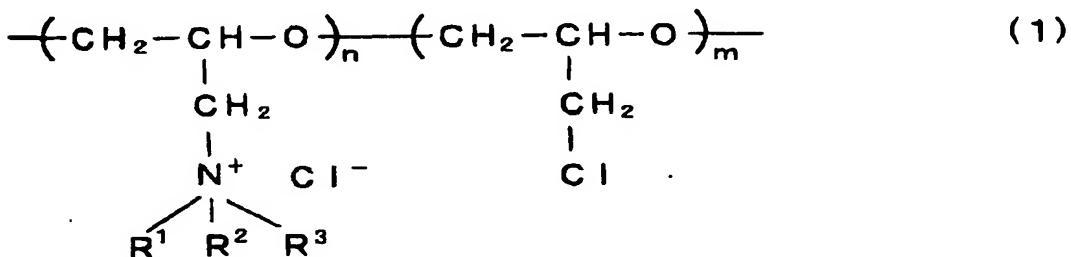
得られるという優れた特性が確認できた。また上記共添加は重要であり、これによって初めて、上記の特性を得ることができることがわかる。

産業上の利用可能性

- 5 以上説明したように、本発明の銅電解液を使用することによって、高レベルのロープロファイル化を達成することができ、かつ常温伸び、常温抗張力、高温伸び、高温抗張力にも優れた電解銅箔を得ることができる。更にこの電解銅箔を使用して、得られた銅張積層板は、ファインパターン化に対応することができる。

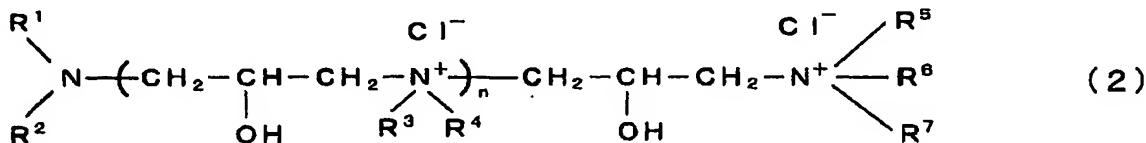
請求の範囲

1. (A) (a) エピクロルヒドリンと、二級アミン化合物及び三級アミン化合物からなるアミン化合物混合物との反応物である四級アミン塩、及び (b) ポリエピクロルヒドリン四級アミン塩、の中から選択された少なくとも 1 つの四級アミン塩と、(B) 有機硫黄化合物とを添加剤として含む銅電解液。
2. 請求の範囲 1 記載のポリエピクロルヒドリン四級アミン塩が下記一般式 (1) で表される繰り返し単位からなることを特徴とする銅電解液。



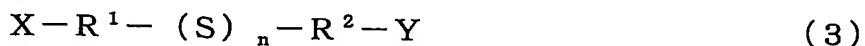
10 (一般式 (1) 中、R¹、R²、R³は、それぞれメチル基、またはエチル基を示し、nは0よりも大きい数、mは0よりも大きい数であって、n+mは10～1000、かつn/(n+m) ≥ 0.65)

3. 請求の範囲1記載のエピクロルヒドリンと、二級アミン化合物及び三級アミン化合物からなるアミン化合物混合物との反応物である四級アミン塩が下記一般式 (2) で表されることを特徴とする銅電解液。



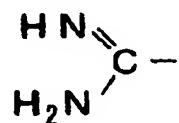
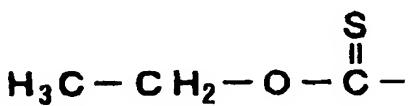
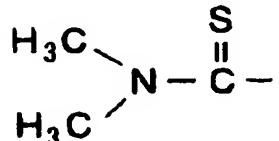
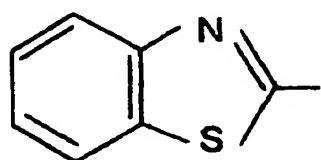
(一般式(2)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 はそれぞれメチル基またはエチル基を示し、nは1～1000を示す)

4. 請求の範囲 1 記載の有機硫黄化合物が下記一般式 (3) または (4) で表
20 されることを特徴とする銅電解液。





(一般式 (3)、(4) 中、 R^1 、 R^2 、及び R^3 は炭素数 1 ~ 8 のアルキレン基であり、 R^4 は、水素、



5 からなる一群から選ばれるものであり、Xは水素、スルホン酸基、ホスホン酸基、スルホン酸またはホスホン酸のアルカリ金属塩基またはアンモニウム塩基からなる一群から選ばれるものであり、Yはスルホン酸基、ホスホン酸基、スルホン酸またはホスホン酸のアルカリ金属塩基からなる一群から選ばれるものであり、乙は水素、またはアルカリ金属であり、nは2または3である。)

10 5. 請求の範囲 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の銅電解液を用いて製造される電解銅箔。

6. 請求の範囲 5 記載の電解銅箔を用いてなる銅張積層板。

補正書の請求の範囲

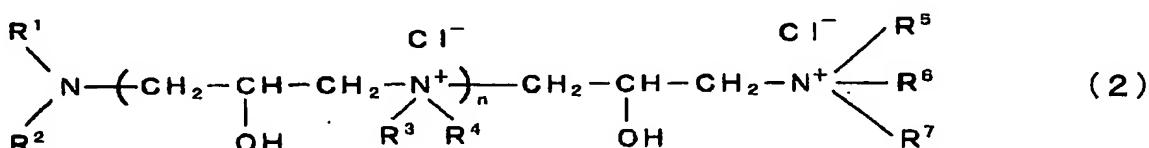
[2004年1月19日 (19. 01. 04) 国際事務局受理 : 出願当初の請求の範囲

1は補正された; 出願当初の請求の範囲2は取り下げられた; 出願当初の請求の範囲

3-6は補正された請求の範囲2-5に置き換えられた。(2頁)]

1. (A) エピクロルヒドリンと、二級アミン化合物及び三級アミン化合物からなるアミン化合物混合物との反応物である四級アミン塩、及び (B) 有機硫黄化合物とを添加剤として含む銅電解液。

2. 請求の範囲1記載のエピクロルヒドリンと、二級アミン化合物及び三級アミン化合物からなるアミン化合物混合物との反応物である四級アミン塩が下記一般式(2)で表されることを特徴とする銅電解液。

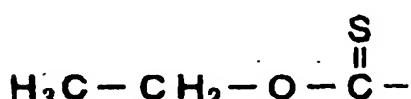
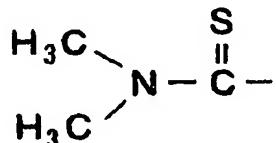
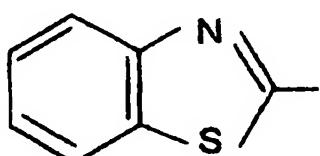


10 (一般式(2)中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷はそれぞれメチル基またはエチル基を示し、nは1~1000を示す)

3. 請求の範囲1記載の有機硫黄化合物が下記一般式(3)または(4)で表されることを特徴とする銅電解液。



(一般式(3)、(4)中、R¹、R²、及びR³は炭素数1~8のアルキレン基であり、R⁴は、水素、



からなる一群から選ばれるものであり、Xは水素、スルホン酸基、ホスホン酸基、スルホン酸またはホスホン酸のアルカリ金属塩基またはアンモニウム塩基からなる一群から選ばれるものであり、Yはスルホン酸基、ホスホン酸基、スルホン酸またはホスホン酸のアルカリ金属塩基からなる一群から選ばれるものであり、

5 Zは水素、またはアルカリ金属であり、nは2または3である。)

4. 請求の範囲1～3のいずれか一項に記載の銅電解液を用いて製造される電解銅箔。

5. 請求の範囲4記載の電解銅箔を用いてなる銅張積層板。

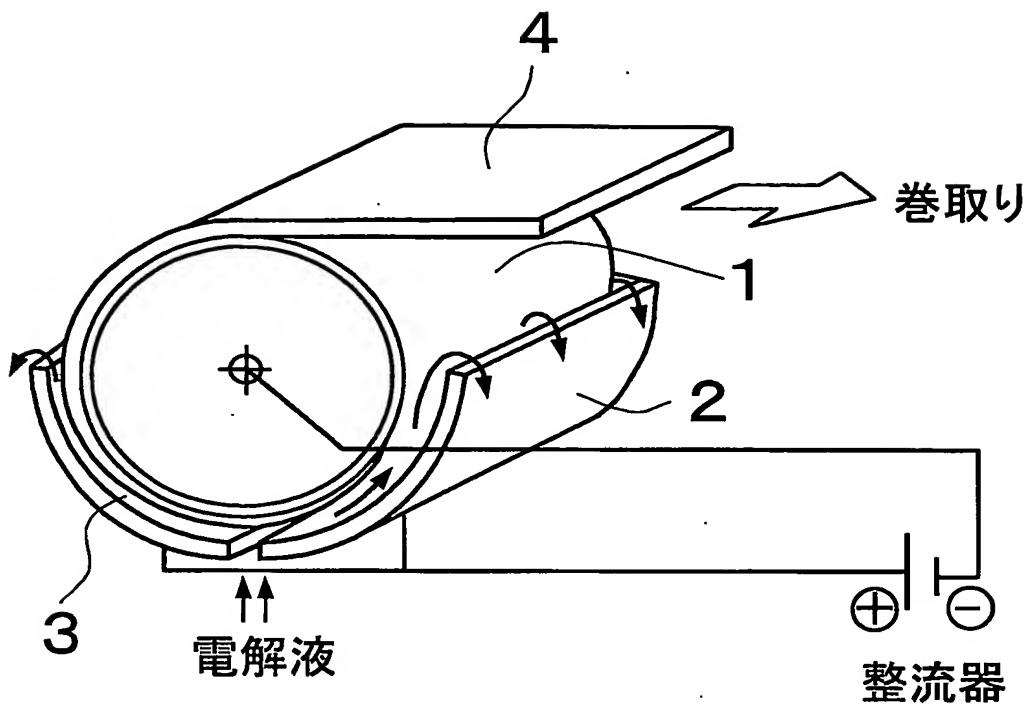
条約第19条(1)に基づく説明書

請求の範囲第1項は、本発明に使用する(A)成分である四級アミン塩を「エピクロルヒドリンと、二級アミン及び三級アミン化合物からなるアミン化合物混合物との反応物」に限定するものです。四級アミンとして該特定の化合物を(B)成分の有機硫黄化合物とともに使用した本発明の銅電解液により、高レベルのローファイル化を達成することができ、かつ常温及び高温での伸び、及び抗張力にも優れた電解銅箔を得ることができます。

一方、引用例においては、四級アミン塩としてポリエピクロルヒドリンと第三級アミンとから得られたものが開示されているのみであり、これとは明らかに相違する前記本発明に使用する特定の四級アミン塩については、何らの教示もありません。

第1項の減縮に伴い、第2項は削除しました。

FIG. 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13044

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C25D1/04, 3/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C25D1/04, 3/38

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 01/53569 A1 (Nikko Materials Co., Ltd.), 26 July, 2001 (26.07.01), Page 8, line 9 to page 9, line 22 & JP 2001-271196 A & EP 1249517 A1 & US 6562222 B1 & CN 1370245 A & KR 2002-74195 A	1, 3, 4 2
X Y	JP 2000-297395 A (Japan Energy Corp.), 24 October, 2000 (24.10.00), Claims (Family: none)	1, 3, 4 2

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 13 November, 2003 (13.11.03)	Date of mailing of the international search report 25 November, 2003 (25.11.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13044

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4555315 A (OMI International Corp.), 26 November, 1985 (26.11.85),	1-4
<u>Y</u>	Claims; column 3, lines 3 to 48; column 6, lines 9 to 11	<u>2,5,6</u>
	& JP 62-20278 B Claims; column 6, line 20 to column 7, line 18; column 10, lines 30, 31	
	& GB 2159539 A & FR 2565259 A	
X	US 4336114 A (Hooker Chemicals & Plastics Corp.), 22 June, 1982 (22.06.82),	1-4
<u>Y</u>	Claims; examples 1, 2 & JP 57-188693 A	<u>2,5,6</u>
	Claims; examples 1, 2 & GB 2097020 A & FR 2502648 A	

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' C25D1/04, 3/38

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' C25D1/04, 3/38

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	WO 01/53569 A1 (日鉱マテリアルズ) 2001.07.26, 第8頁第9行-第9頁第22行 & JP 2001-271196 A & EP 1249517 A1 & US 6562222 B1 & CN 1370245 A & KR 2002-74195 A	1, 3, 4 2

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13.11.03

国際調査報告の発送日

25.11.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目 4番 3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

日比野 隆治



4E 9043

電話番号 03-3581-1101 内線 3423

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
X	JP 2000-297395 A (株式会社ジャパンエナジー) 2000. 10. 24, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 3, 4
<u>Y</u>		<u>2</u>
X	US 4555315 A (OMI International Corporation) 1985. 11. 26, 請求の範囲, 第3欄第3-48行, 第6欄 第9-11行 & JP 62-20278 B, 特許請求の範囲, 第6欄第20行 -第7欄第18行, 第10欄第30, 31行, & GB 2159539 A & FR 2565259 A	1-4 <u>2, 5, 6</u>
<u>Y</u>	US 4336114 A (Hooker Chemicals & Plastics Corp.) 1982. 06. 22, 請求の範囲, 実施例1, 2 & JP 57-188693 A, 特許請求の範囲, 実施例1, 2 & GB 2097020 A & FR 2502648 A	1-4 <u>2, 5, 6</u>